

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-100484

(43)Date of publication of application : 07.04.2000

---

(51)Int. Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

---

(21)Application number : 10-270023 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 24.09.1998 (72)Inventor : IMAI AKIRA  
SATO KATSUHIRO  
HIROSE HIDEKAZU

---

(54) LIGHT SEMICONDUCTOR ELECTRODEPHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE AND PHOTOELECTRIC CONVERSION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve photoelectric conversion efficiency, stability and durability by providing an adsorbing film by at least one kind of perylene derivative on a base material of a semiconductor.

SOLUTION: A light semiconductor electrode has an adsorbing film by at least one kind of perylene derivative expressed by either of formula I and formula II on a base material of a semiconductor. In the formula I and the formula IIA represents a bivalent group expressed by formula III. In the formula IIIX represents a hydrogen atom, a halogen atom or an alkyl group having the carbon number of 1 to 4. Y represents a group bondable by reacting with the semiconductor and is desirably a group expressed by  $-(CH_2)_n-Z$ . Here Z is  $-COOH$  or  $-NH_2$  and (n) is an integer of 0 to 4. Titanium oxide is particularly desirable as the semiconductor from the viewpoint of a photoelectric conversion characteristic, chemical stability and manufacturing facility. The light semiconductor electrode can be manufactured by soaking the base material of this semiconductor in a solution of the perylene derivative expressed by the formula I or the formula II.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] An optical semiconductor electrode which has an adsorption film by at least one sort of a perylene derivative expressed with either a following general formula (Ia) and a general formula (Ib) on a substrate of a semiconductor and is characterized by things.

A general formula (Ia)

[Formula 1]

General formula (Ib)

[Formula 2]

However A expresses the divalent basis expressed with following general formula (II) among said general formula (Ia) and a general formula (Ib).  
General formula (II)

[Formula 3]

However X express the alkyl group of a hydrogen atom a halogen atom or the carbon numbers 1-4 among said general formula (II). Y expresses the basis which reacts to said semiconductor and can be combined.

[Claim 2] the optical semiconductor electrode according to claim 1 whose Y is  $-(CH_2)_n-Z$  and a basis come out of and expressed in a perylene derivative expressed with either a general formula (Ia) and a general formula (Ib). However in said basis Z expresses  $-COOH$  or  $-NH_2$ . n expresses an integer of 0-4.

[Claim 3] The optical semiconductor electrode according to claim 1 or 2 whose semiconductor is titanium oxide.

[Claim 4] A photoelectric conversion device which has at least a connecting means which connects an electrode of a couple immersed into an electrolytic solution and an electrode of this couple so that energization is possible and is characterized by one side of an electrode of this couple being the optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 3.

[Claim 5] In a photoelectric conversion method of making an electrode of a couple mutually connected so that energization was possible immersed into an electrolytic solution and producing a photoelectric conversion reaction by irradiating at least one side of an electrode of this couple A photoelectric conversion method wherein an electrode which

irradiates with said light is the optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 3.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optical semiconductor electrode which is efficiently available and is excellent in photoelectric conversion efficiency, stability, endurance, etc. and can carry out sunlight by low cost, the photoelectric conversion device using it and the photoelectric conversion method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, use of sunlight attracts attention as an energy resource replaced with fossil fuels such as petroleum and coal. As a photoelectric conversion device which transforms light energy into electrical energy directly, the dry type solar cell in which p-n junction was formed on inorganic semiconductor such as silicon and gallium arsenide is known widely and it is already put in practical use as a power supply of the object for remote places or a portable electronic device, etc. However, since the energy and cost which the manufacture takes are very high in the case of said dry type solar cell, there is a problem that it is difficult to use widely.

[0003] The wet solar cell which on the other hand used the photoelectrochemical reaction which occurs by the interface of a semiconductor and an electrolytic solution as another photoelectric conversion device which transforms light energy into electrical energy is known. Semiconductors used in said wet solar cells such as titanium oxide and tin oxide, as compared with the silicon used in said dry type solar cell, gallium arsenide, etc., it can manufacture at far low energy and cost and titanium oxide is especially expected as a future energy conversion material from excelling in both sides of a photoelectric transfer characteristic and stability. However, it cannot be said that they can use only the ultraviolet radiation which is about 4% of sunlight but their conversion efficiency is high enough since stable optical semiconductor such as titanium oxide have the band gap as large as not less than 3 eV.

[0004] On the surface of this optical semiconductor as sensitizing dye, then organic coloring matters such as cyanine dye and a xanthene dye to make organometallic complexes such as a tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II)

complexadsorband to carry out spectral sensitization is triedit is known that it is a method effective in improvement in conversion efficiency (T. -- OsaM. FujihiraNature. and 264349 (1976).) Brian O'ReganMichael GratzelNature353736 (1991)JP1-220380Aetc.

[0005]Howeverneither cyanine dye nor a xanthene dye is enough in respect of stabilityenduranceetc. and on the other handalthough the organic ruthenium complex is excellent in respect of conversion efficiencystabilityetc. it has the problem of being expensive. Thereforethe actual condition is that high conversion efficiencythe optical semiconductor electrode cheap at high durabilitythe photoelectric conversion deviceand the photoelectric conversion method are not yet provided.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention solves many problems in said formerand makes it a technical problem to attain the following purposes. That isan object of this invention is to provide the optical semiconductor electrodephotoelectric conversion deviceand the photoelectric conversion method of it being efficiently availableand excelling in photoelectric conversion efficiencystabilityenduranceetc. and carrying out sunlight by low cost.

[0007]

[Means for Solving the Problem]Said The means for solving a technical problem is as follows. That isit is an optical semiconductor electrode which has an adsorption film by at least one sort of a perylene derivative expressed with either a following general formula (Ia) and a general formula (Ib) on a substrate of <1> semiconductorand is characterized by things.

[0008]General formula (Ia)

[Formula 4]

[0009]General formula (Ib)

[Formula 5]

[0010]HoweverA expresses the divalent basis expressed with following general formula (II) among said general formula (Ia) and a general formula (Ib).

[0011]General formula (II)

[Formula 6]

[0012]However X express the alkyl group of a hydrogen atom a halogen atom or the carbon numbers 1-4 among said general formula (II). Y expresses the basis which reacts to said semiconductor and can be combined.

an optical semiconductor electrode given in a claim <1> whose Y is  $-(CH_2)_n-Z$  and a basis come out of and expressed in a perylene derivative expressed with either <2> general formulas (Ia) and a general formula (Ib). However in said basis Z expresses  $-COOH$  or  $-NH_2$ . n expresses an integer of 0-4.

<3> semiconductors are optical semiconductor electrodes given in the above <1> or <2> which is titanium oxide.

[0013]It has at least a connecting means which connects an electrode of a couple immersed into <4> electrolytic solutions and an electrode of this couple so that energization is possible and one side of an electrode of this couple is a photoelectric conversion device characterized by being an optical semiconductor electrode of a statement from the above <1> at either of <3>.

[0014]<5> In a photoelectric conversion method of making an electrode of a couple mutually connected so that energization was possible immersed into an electrolytic solution and producing a photoelectric conversion reaction by irradiating at least one side of an electrode of this couple. An electrode which irradiates with said light is the photoelectric conversion method characterized by being an optical semiconductor electrode of a statement from the above <1> at either of <3>.

[0015]

[Embodiment of the Invention] (Optical semiconductor electrode) The optical semiconductor electrode of this invention has an adsorption film by at least one sort of a perylene derivative expressed with either a following general formula (Ia) and a general formula (Ib) on the substrate of a semiconductor.

[0016]- Substrate of a semiconductor - As said semiconductor titanium oxide, tin oxide, tungstic oxide, a zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, strontium titanate etc. are mentioned for example. These may be used by an one-sort independent and may use two or more sorts together. Especially in this invention the reasons of a photoelectric transfer characteristic, chemical stability, manufacture ease etc. to titanium oxide is preferred also in these.

[0017]There is no restriction in particular about the shape of the substrate of said semiconductor, structure and a size and it can choose suitably according to the purpose. In this invention it may be a

substrate which consists only of said semiconductor and may be a substrate which forms the coating membrane of said semiconductor on an electrode with publicly known tabular [ by the transparent electrode by ITO glass, Nesa glass etc., platinum, copper, black lead etc. ] or mesh state electrode etc. for example. In the case of the latter substrate, this coating membrane may be provided the whole surface on said publicly known electrode and may be provided in part.

[0018]- Adsorption film - Said adsorption film is formed of at least one sort of a perylene derivative expressed with either a following general formula (Ia) and a general formula (Ib).

[0019] General formula (Ia)

[Formula 7]

[0020] General formula (Ib)

[Formula 8]

[0021] However, A expresses the divalent basis expressed with following general formula (II) among said general formula (Ia) and a general formula (Ib).

[0022] General formula (II)

[Formula 9]

[0023] However, X expresses the alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or the carbon numbers 1-4 among said general formula (II). The basis which expresses the basis which Y reacts to said semiconductor and can be combined and is expressed with  $-(CH_2)_n-Z$  (here Z expresses  $-COOH$  or  $-NH_2$ .) n expresses the integer of 0-4. It is desirable and especially the basis expressed with  $-(CH_2)_n-COOH$  (n expresses the integer of 0-4.) is preferred.

[0024] A desirable example of a perylene derivative expressed with either said general formula (Ia) and a general formula (Ib) is shown below.

[0025] General formula (Ia)

[Formula 10]

[0026] General formula (Ib)

[Formula 11]

[0027]

[Table 1]

[0028]In the perylene derivative expressed with said general formula (Ia) and a general formula (Ib)Z is  $-(CH_2)_n-COOH$  (n). The integer of 0-4 is expressed. The perylene derivative which is a basis expressed is compoundable by making a 34910-perylene tetracarboxylic anhydride and the compound expressed with following general formula (III) react.

[0029]General formula (III) [Formula 12]

[0030]However said general formula (III) X express the alkyl group of a hydrogen atom a halogen atom or the carbon numbers 1-4 inside. n expresses the integer of 0-4.

[0031]The perylene derivative which is a basis as which Z is expressed in  $-NH_2$  in the perylene derivative expressed with said general formula (Ia) and a general formula (Ib)After making a 34910-perylene tetracarboxylic anhydride and the compound expressed with following general formula (IV) reactIt is compoundable using reducing agentssuch as zinc and stannous chlorideby changing the nitro group ( $-NO_2$ ) of this general formula (IV) Naka into an amino group ( $-NH_2$ ).

[0032]General formula (IV) [Formula 13]

[0033]HoweverX express the alkyl group of a hydrogen atom a halogen atom or the carbon numbers 1-4 among said general formula (IV).

[0034]In a perylene derivative expressed with said general formula (Ia) and a general formula (Ib)Z is  $-(CH_2)_n-NH_2$  (n). An integer expressed with 0-4 is expressed. A perylene derivative which is a basis expressedAfter making a 34910-perylene tetracarboxylic anhydride and a compound expressed with following general formula (V) reactIt is compoundable by changing a cyano group ( $-CN$ ) of this general formula (V) Naka into a basis expressed with  $-CH_2NH_2$  using reducing agentssuch as lithium aluminum hydride.

[0035]General formula (V)

[Formula 14]

[0036]HoweverX express the alkyl group of a hydrogen atom a halogen

atomor the carbon numbers 1-4 among said general formula (V). n expresses the integer expressed with 0-4.

[0037]Can manufacture cheaply the perylene derivative expressed with said general formula (Ia) or (Ib)and it is excellent in chemical stability and enduranceand is excellent in the holdout in the base material surface of said semiconductorand can carry out spectral sensitization of the optical semiconductor electrode stably and efficient over a long period of time.

[0038](Production of an optical semiconductor electrode) An optical semiconductor electrode of this invention is producible by making a substrate of said semiconductor immersed into a solution which dissolved at least one sort of a perylene derivative expressed with either said general formula (Ia) and a general formula (Ib)for example. When preparing said solutionin order to increase the solubility of said perylene derivativeit is preferred to add an alkali or acid in proper quantity into said solution.

[0039]In the case of a perylene derivative which is a basis as which Z is expressed in  $-(CH_2)_n-COOH$  (n expresses an integer of 0-4.)as a substance added into said solutionan alkali is preferred in a perylene derivative expressed with said general formula (Ia) and a general formula (Ib). As said alkaliwhat can form a salt of said perylene derivativessuch as organic aminesuch as quaternary ammonium hydroxidesuch as inorganic alkalisuch as a potassium hydrateand tetraethylammoniumhydroxideand tetraethyl amineand fusibility is mentioned suitablyfor example. In this inventionsaid perylene derivative may be beforehand prepared as a salt with these alkalis.

[0040]In the case of a perylene derivative which is a basis as which Z is expressed in  $-(CH_2)_n-NH_2$  (n expresses an integer of 0-4.)as a substance added into said solutionacid is preferred in a perylene derivative expressed with said general formula (Ia) and a general formula (Ib). As said acidwhat can form a salt of said perylene derivativessuch as organic acidsuch as inorganic acidsuch as chloride and sulfuric acidacetic acidtrifluoroacetic acidand p-toluenesulfonic acidand fusibility is mentioned suitablyfor example. In this inventionsaid perylene derivative may be beforehand prepared as a salt with these acid.

[0041]If a substrate of said semiconductor is taken out after said immersion and it dries after washing with arbitrary solventsan optical semiconductor electrode which an adsorption film by at least one sort of said perylene derivative reacts to a base material surface of said semiconductorand it comes to fix to it will be obtained.



[0042] As a solvent which dissolves at least one sort of a perylene derivative expressed with either said general formula (Ia) and a general formula (Ib) For example various organic solvents such as amide system solvents such as ketone solvents such as alcoholic solvents such as methanol and isopropyl alcohol acetone and methyl ethyl ketone and N,N-dimethylformamide or these mixed solvents are mentioned. These may be used by an one-sort independent and may use two or more sorts together. Also in these alcoholic solvent is preferred.

[0043] Although at least one sort of adsorption reactions of said perylene derivative to a base material surface of said semiconductor may be performed at a room temperature they may be heated to temperature below the boiling point of a solvent if needed.

[0044] An optical semiconductor electrode of this invention produced by making it above can be used conveniently for the following photoelectric conversion devices and photoelectric conversion methods of this invention.

[0045] (Photoelectric conversion device) A photoelectric conversion device of this invention has at least a connecting means which connects an electrode of a couple immersed into an electrolytic solution and an electrode of this couple so that energization is possible. Said photoelectric conversion device may be provided with apparatus suitably selected according to the purpose etc. outside an electrode of said couple and said connecting means.

[0046] - A pair of electrodes - One side in an electrode of said couple is an optical semiconductor electrode of said this invention and another side is a counter electrode. As said counter electrode if electrochemically stable there will be no restriction in particular and according to the purpose it can choose from a publicly known thing suitably for example can choose from transparent electrodes such as flat electrodes such as platinum gold and black lead or ITO glass and Nesa glass etc. suitably according to the purpose.

[0047] - Connecting means - As long as it has a function in which an electrode of said couple can be connected as said connecting means so that energization is possible there is no restriction in particular and can choose suitably according to the purpose but. For example a wire rod which consists of conductive materials such as a publicly known lead various metal carbon and a metallic oxide in itself a plate a printed film or a vacuum evaporation film is mentioned. This connecting means is connected to an electrode of said couple so that energization is possible. A photoelectric conversion device of the above this invention can be used conveniently for a photoelectric conversion method of the

following this inventions.

[0048] (A photoelectric conversion method) A photoelectric conversion method of this invention makes an electrolytic solution immerse an electrode of a couple mutually connected so that energization was possible and produces a photoelectric conversion reaction by irradiating at least one side of an electrode of this couple. Those in an electrode of said couple who irradiate with light are the optical semiconductor electrodes of said this invention and another side is said counterelectrode. Said connecting means can be used for connecting an electrode of this couple so that energization is possible. For this reason as an electrode of said couple mutually connected so that energization was possible a photoelectric conversion device of said this invention can be used.

[0049]- Electrolytic solution - Although there is no restriction in particular and it can choose suitably as said electrolytic solution For examples salt such as potassium chloride a lithium chloride potassium carbonate and tetraethylammonium perchlorate Nonaqueous solvent solution such as solutions such as acid such as alkali such as sodium hydroxide and potassium carbonate sulfuric acid and chloride or these mixtures or alcohol and propylene carbonate etc. are mentioned. These may be used by an one-sort independent and may use two or more sorts together. In this invention a compound in which it is the purpose of attaining stabilization of the photoelectric current characteristic and also potassium iodide p-benzoquinone etc. produce an oxidation-reduction reaction reversibly may be added to said electrolytic solution.

[0050] (Photoelectric conversion reaction) In a photoelectric conversion device and a photoelectric conversion method of this invention a photoelectric conversion reaction can be produced as follows. That is an above-mentioned electrode i.e. said optical semiconductor electrode and said counterelectrode of a couple are first immersed into said nature solution of an electric field. Next this optical semiconductor electrode is irradiated with monochromatic light of a 300-650-nm wavelength band white light which includes one in this wavelength band of zones or multicolor light. Then light energy is transformed into electrical energy in this optical semiconductor electrode. At this time it is changed into electrical energy very efficiently to light energy of visible light of not only ultraviolet radiation of a wavelength band below 300-400 nm but a 400-650-nm wavelength band.

[0051] Even visible light which cannot be used with metallic-oxide independent such as titanium oxide by using said optical semiconductor electrode in this invention can use effectively As a result synthetic use

of lightssuch as sunlightis attained and light energiessuch as sunlightcan be transformed into electrical energy at high efficiency. And in said optical semiconductor electrode to be usedAn adsorption film by at least one sort of said chemical very stable perylene derivative has adhered to a base material surface of said semiconductor firmlyand this adsorption filmSince it is not easily desorbed from this optical semiconductor electrode the characteristic of this optical semiconductor electrode is stabilized for a long period of timecan be maintainedand can always perform a photoelectric conversion reaction efficiently.

[0052]

[Example]Hereafteralthough the example of this invention is describedthis invention is not limited to these examples at all.

[0053] (Example 1)

- 25 ml of production-alt. titanate acid tetraisopropyl of the optical semiconductor electrode was gradually added into the mixed solution of 150 ml of deionized waterand the concentrated nitric acid 1.54g (specific gravity: 1.38)agitating violently. Temperature up was carried out to 80 \*\*continuing churning furthermorechurning was continued at the temperature for 8 hoursand the milky stable titanium oxide colloidal solution was obtained. The above operation was performed under the dry nitrogen air current. This colloidal solution was condensed until 40 ml of viscous fluids remained at 30 \*\* under decompression of 30mmHg. In this waythe obtained viscous fluid was used as the titanium oxide colloidal solution.

[0054] Said titanium oxide colloidal solution was coated with the spin coat method on ITO/glass base material as an electrodeand was calcinated at 500 \*\* for 1 hour. This operation was repeated 3 times and the titanium oxide enveloping layer about 1.0 micrometer thick was formed on this ITO/glass base material. When the crystal structure of the obtained titanium oxide enveloping layer was checked with the X-ray diffraction methodit was checked that it is a mixture of an anatase and a rutile type.

[0055] After 100 mg of mixtures and the potassium hydrate 0.5g of a perylene derivative which are expressed with said general formula (Ia-1) and a general formula (Ib-1) in ITO/glass base material in which said titanium oxide enveloping layer was formed are immersed in the solution which dissolved in 50 ml of ethanol at 70-80 \*\* for 1 hourmethanolwaterand acetone -- subsequentlywith methanolit washed one by one and natural seasoning was carried out. Then the lead was connected to ITO/glass base material in which the titanium oxide enveloping layer is not formedboth terminal area was adhered with the epoxy resinand the

optical semiconductor electrode as shown in drawing 1 was produced. [0056] When the ultraviolet and visible absorption spectrum of the produced optical semiconductor electrode is investigated as shown in drawing 2 The same spectrum data as the ultraviolet and visible absorption spectrum by the mixture of the perylene derivative expressed with said general formula (Ia-1) and a general formula (Ib-1) is obtained. It was checked that the adsorption film by the mixture of the perylene derivative expressed with said general formula (Ia-1) and a general formula (Ib-1) on said titanium oxide enveloping layer is being fixed.

[0057] the optical semiconductor electrode 1 shown in drawing 1 -- the glass base material 2 top -- the ITO layer 3 and the titanium oxide enveloping layer 4 -- and laminating the adsorption film 5 by the mixture of the perylene derivative expressed with said general formula (Ia-1) and a general formula (Ib-1) in this order the end of these lamination sides and the terminal area with the lead 7 were covered with the epoxy resin as the adhesive agent 6 and have adhered with it.

[0058] - The optical semiconductor electrode 1 produced as mentioned above as shown in production-drawing 3 of a photoelectric conversion device. The platinum electrode selected as the counter electrode 9 and the saturation Calomel electrode selected as the reference electrode 10 were immersed in the electrolytic solution 11 in the transparent glass cell 13. Each electrode was connected to the potentiostat 12 using the lead 8 as a connecting means and the photoelectric conversion device was produced. As said electrolytic solution 11, 0.1M sodium sulfate / 0.02M potassium iodide solution was used. The lead 8 is connected to each electrode and energization has become possible. The lead 8 is accommodated in the glass tube. As the reference electrode 10, this photoelectric conversion device is equipped with the saturated calomel electrode so that energization is possible. The photoelectric conversion device was produced by the above.

[0059] - holding in the photoelectric conversion device obtained by more than photoelectric conversion reaction -- so that the potential of said optical semiconductor electrode may be set to 0V to said reference electrode -- white light (the xenon lamp of 500W.) It irradiated with illumination 4000lux or 550-nm monochromatic light ( $1 \text{ mW/cm}^2$ ) from the back side of said optical semiconductor electrode. The value of the photoelectric current by the photoelectric conversion reaction produced at this time was measured with the potentiostat. The measurement result was shown in Table 2.

[0060] (Example 2) In Example 1 the mixture of the perylene derivative

expressed with said general formula (Ia-1) and a general formula (Ib-1) Like Example 1 the outside replaced with the mixture of the perylene derivative expressed with said general formula (Ia-3) and a general formula (Ib-3) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device respectively produced the photoelectric conversion reaction and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 2.

[0061] (Comparative example 1) The outside which did not make the mixture of the perylene derivative expressed with said general formula (Ia-1) and a general formula (Ib-1) adsorb on said titanium oxide enveloping layer in Example 1 Like Example 1 the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device were produced respectively the photoelectric conversion reaction was produced and photoelectric current was measured. The measurement result was shown in Table 2.

[0062] (Comparative example 2) It replaces with the mixture of the perylene derivative expressed with said general formula (Ia-1) and a general formula (Ib-1) in Example 1 Like Example 1 the outside which used 2457-tetraiodofluorescein (erythrosin B) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device respectively produced the photoelectric conversion reaction and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 2.

[0063]

[Table 2]

[0064]

[Effect of the Invention] According to this invention many problems in said former are solvable. According to this invention the optical semiconductor electrode photoelectric conversion device and the photoelectric conversion method of it being efficiently available and excelling in photoelectric conversion efficiency stability endurance etc. and carrying out sunlight by low cost can be provided.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is a section approximate account figure of the optical semiconductor electrode in Example 1.

[Drawing 2] Drawing 2 is data of the ultraviolet and visible absorption spectrum of the optical semiconductor electrode in Example 1.

[Drawing 3] Drawing 3 is an approximate account figure of the photoelectric conversion device in Example 1.

[Description of Notations]

- 1 Optical semiconductor electrode
  - 2 Glass base material
  - 3 ITO layer
  - 4 Titanium oxide enveloping layer
  - 5 Adsorption film
  - 6 Adhesive agent
  - 7 Lead
  - 9 Counterelectrode
  - 10 Reference electrode
  - 11 Electrolytic solution
  - 12 Potentiostat
  - 13 Glass cell
-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-100484

(P2000-100484A)

(43) 公開日 平成12年4月7日 (2000. 4. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-270023

(22) 出願日

平成10年9月24日 (1998. 9. 24)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 佐藤 克洋

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

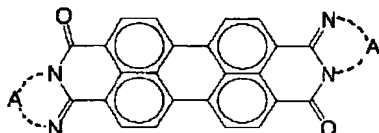
(54) 【発明の名称】 光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法

(57) 【要約】

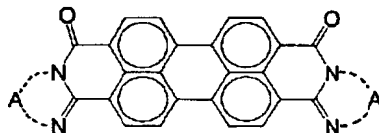
【課題】 光電変換効率、安定性、耐久性等に優れた光半導体電極の提供。

【解決手段】 半導体の基材上に、化1及び化2のいずれかで表されるペリレン誘導体の少なくとも1種による吸着膜を有してなることを特徴とする光半導体電極である。

【化1】

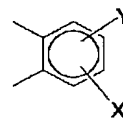


【化2】



を表す。

【化3】



但し、化3中、Xは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。Yは、前記半導体と反応して結合し得る基を表す。

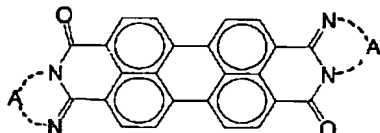
但し、化1及び化2中、Aは、化3で表される2価の基

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体の基材上に、下記一般式 (I a) 及び一般式 (I b) のいずれかで表されるペリレン誘導体の少なくとも 1 種による吸着膜を有してなることを特徴とする光半導体電極。

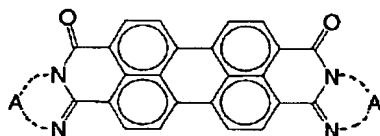
一般式 (I a)

【化 1】



一般式 (I b)

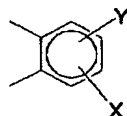
【化 2】



但し、前記一般式 (I a) 及び一般式 (I b) 中、A は、下記一般式 (II) で表される 2 価の基を表す。

一般式 (II)

【化 3】



但し、前記一般式 (II) 中、X は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す。Y は、前記半導体と反応して結合し得る基を表す。

【請求項 2】 一般式 (I a) 及び一般式 (I b) のいずれかで表されるペリレン誘導体において、Y が、 $-(CH_2)_n-Z$ 、で表される基である請求項 1 に記載の光半導体電極。但し、前記基において、Z は、 $-COOH$  又は  $-NH_2$  を表す。n は、0~4 の整数を表す。

【請求項 3】 半導体が、酸化チタンである請求項 1 又は 2 に記載の光半導体電極。

【請求項 4】 電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の一方が請求項 1 から 3 のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項 5】 互いに通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液中に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方法において、前記光を照射する電極が請求項 1 から 3 のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、低コストで実施し得る光半導体電極、並びに、それを用いた光電変換装置及び光電変換方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、石油、石炭等の化石燃料に代わるエネルギー資源として太陽光の利用が注目されている。光エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する光電変換装置としては、シリコンやガリウムヒ素などの無機半導体上に p-n 接合を形成した乾式太陽電池が広く知られており、遠隔地用あるいは携帯用電子機器の電源などとして既に実用化されている。しかし、前記乾式太陽電池の場合、その製造に要するエネルギー及びコストが極めて高いため、汎用することが難しいという問題がある。

【0003】 一方、光エネルギーを電気エネルギーに変換する別の光電変換装置としては、半導体と電解質溶液との界面で起きる光電気化学反応を利用した湿式太陽電池が知られている。前記湿式太陽電池において用いられる酸化チタン、酸化錫等の半導体は、前記乾式太陽電池において用いられるシリコン、ガリウムヒ素等と比較して、はるかに低いエネルギー及びコストで製造が可能であり、特に酸化チタンは光電変換特性と安定性との両面において優れていることから、将来のエネルギー変換材料として期待されている。しかし、酸化チタン等の安定な光半導体は、バンドギャップが 3 eV 以上と広いため、太陽光の約 4% である紫外光しか利用できず、変換効率が十分に高いとは言えない。

【0004】 そこで、該光半導体の表面に、増感色素として、シアニン色素やキサンテン系色素等の有機色素や、トリス (2, 2'-ビピリジル) ルテニウム (II) 錯体等の有機金属錯体を吸着させて分光増感させることが試みられており、変換効率の向上に有効な方法であることが知られている (T. Osa, M. Fujihira, Nature, 264, 349 (1976)、Brian O'Regan, Michael Gratzel, Nature, 353, 736 (1991)、特開平 1-220380 号公報等)。

【0005】 しかしながら、シアニン色素やキサンテン系色素等は、安定性、耐久性等の点で十分ではなく、一方、有機ルテニウム錯体は、変換効率、安定性等の点では優れているものの高価である、という問題がある。したがって、高変換効率・高耐久性で、かつ安価な光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法は、未だ提供されていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、低コス



トで実施し得る光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法を提供することを目的とする。

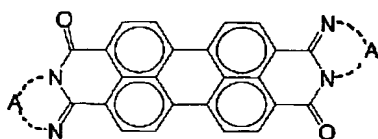
【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 半導体の基材上に、下記一般式(1a)及び一般式(1b)のいずれかで表されるペリレン誘導体の少なくとも1種による吸着膜を有してなることを特徴とする光半導体電極である。

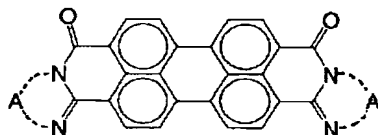
【0008】一般式(1a)

【化4】



【0009】一般式(1b)

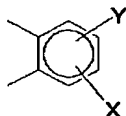
【化5】



【0010】但し、前記一般式(1a)及び一般式(1b)中、Aは、下記一般式(II)で表される2価の基を表す。

【0011】一般式(II)

【化6】



【0012】但し、前記一般式(II)中、Xは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。Yは、前記半導体と反応して結合し得る基を表す。  
<2> 一般式(1a)及び一般式(1b)のいずれかで表されるペリレン誘導体において、Yが、 $-(CH_2)_n-Z$ 、で表される基である請求項<1>に記載の光半導体電極。但し、前記基において、Zは、 $-COOH$ 又は $-NH_2$ を表す。nは、0~4の整数を表す。  
<3> 半導体が、酸化チタンである前記<1>又は<2>に記載の光半導体電極である。

【0013】<4> 電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の一方が前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置である。

【0014】<5> 互に通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液中に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生

じさせる光電変換方法において、前記光を照射する電極が前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】(光半導体電極)本発明の光半導体電極は、半導体の基材上に、下記一般式(1a)及び一般式(1b)のいずれかで表されるペリレン誘導体の少なくとも1種による吸着膜を有してなる。

【0016】—半導体の基材—

前記半導体としては、例えば、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、特に光電変換特性、化学的安定性、製造容易性等の理由から、酸化チタンが好ましい。

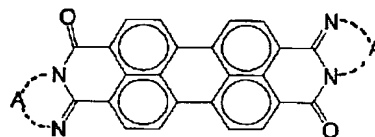
【0017】前記半導体の基材の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。本発明においては、例えば、前記半導体のみからなる基材であってもよいし、ITOガラス、ネサガラス等による透明電極や白金、銅、黒鉛等による板状又はメッシュ状電極などの公知の電極上に前記半導体の被覆膜を形成してなる基材であってもよい。後者の基材の場合、該被覆膜は前記公知の電極上の全面に設けられていてもよいし、一部に設けられていてもよい。

【0018】—吸着膜—

前記吸着膜は、下記一般式(1a)及び一般式(1b)のいずれかで表されるペリレン誘導体の少なくとも1種により形成される。

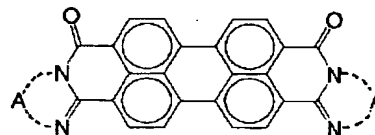
【0019】一般式(1a)

【化7】



【0020】一般式(1b)

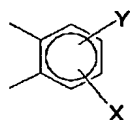
【化8】



【0021】但し、前記一般式(1a)及び一般式(1b)中、Aは、下記一般式(II)で表される2価の基を表す。

【0022】一般式(II)

【化9】



【0023】但し、前記一般式(II)中、Xは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。Yは、前記半導体と反応して結合し得る基を表し、 $-(CH_2)_n-Z$ で表される基(ここで、Zは、 $-COOH$ 又は $-NH_2$ を表す。nは、0～4の整数を表す。)が好ましく、 $-(CH_2)_n-COOH$ (nは、0～4の整数を表す。)で表される基が特に好ましい。

【0024】前記一般式(Ia)及び一般式(Ib)のいずれかで表されるペリレン誘導体の好ましい具体例を以下に示す。

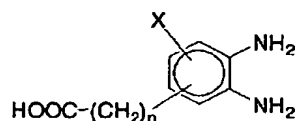
【0025】一般式(Ia)

化合物No.	A	化合物No.	A
Ia-1 Ib-1		Ia-6 Ib-6	
Ia-2 Ib-2		Ia-7 Ib-7	
Ia-3 Ib-3		Ia-8 Ib-8	
Ia-4 Ib-4		Ia-9 Ib-9	
Ia-5 Ib-5		Ia-10 Ib-10	

【0028】前記一般式(Ia)及び一般式(Ib)で表されるペリレン誘導体において、Zが $-(CH_2)_n-COOH$ (nは、0～4の整数を表す。)で表される基であるペリレン誘導体は、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物と、下記一般式(III)で表される化合物とを反応させることにより合成することができる。

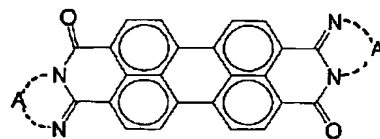
【0029】一般式(III)

【化12】



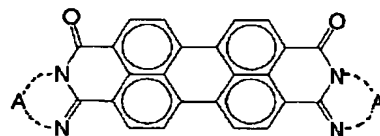
【0030】但し、前記一般式(III)中、Xは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。nは、0～4の整数を表す。

【化10】



【0026】一般式(Ib)

【化11】



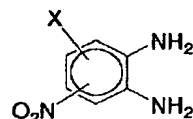
【0027】

【表1】

【0031】また、前記一般式(Ia)及び一般式(Ib)で表されるペリレン誘導体において、Zが $-NH_2$ で表される基であるペリレン誘導体は、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物と、下記一般式(IV)で表される化合物とを反応させた後に、亜鉛や塩化第一錫などの還元剤を用いて、該一般式(IV)中のニトロ基( $-NO_2$ )をアミノ基( $-NH_2$ )に変換することにより合成することができる。

【0032】一般式(IV)

【化13】



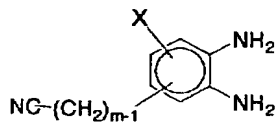
【0033】但し、前記一般式(IV)中、Xは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

す。

【0034】更に、前記一般式 (I a) 及び一般式 (I b) で表されるペリレン誘導体において、Z が  $-(CH_2)_n-NH_2$  ( $n$  は、0~4 で表される整数を表す。) で表される基であるペリレン誘導体は、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物と、下記一般式 (V) で表される化合物とを反応させた後に、水素化アルミニウムリチウムなどの還元剤を用いて、該一般式 (V) 中のシアノ基 ( $-CN$ ) を  $-CH_2NH_2$  で表される基に変換することにより合成することができる。

【0035】一般式 (V)

【化 14】



【0036】但し、前記一般式 (V) 中、X は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す。 $n$  は、0~4 で表される整数を表す。

【0037】前記一般式 (I a) 又は (I b) で表されるペリレン誘導体は、安価に製造することができ、化学的安定性、耐久性に優れると共に、前記半導体の基材表面での保持性に優れており、光半導体電極を長期間にわたり安定かつ高効率に分光増感し得る。

【0038】(光半導体電極の作製) 本発明の光半導体電極は、例えば、前記一般式 (I a) 及び一般式 (I b) のいずれかで表されるペリレン誘導体の少なくとも 1 種を溶解した溶液中に、前記半導体の基材を浸漬させることにより作製することができる。前記溶液を調製する際、前記ペリレン誘導体の溶解性を増大させるために、塩基性物質又は酸性物質を前記溶液中に適量加えることが好ましい。

【0039】前記溶液に加える物質としては、前記一般式 (I a) 及び一般式 (I b) で表されるペリレン誘導体において、Z が  $-(CH_2)_n-COOH$  ( $n$  は、0~4 の整数を表す。) で表される基であるペリレン誘導体の場合、塩基性物質が好ましい。前記塩基性物質としては、例えば、水酸化カリウム等の無機アルカリ類、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の四級アンモニウム水酸化物、テトラエチルアミン等の有機アミン類など、前記ペリレン誘導体と可溶性の塩を形成し得るものが好適に挙げられる。また、本発明においては、予め前記ペリレン誘導体をこれらの塩基性物質との塩として調製しておいてもよい。

【0040】また、前記溶液に加える物質としては、前記一般式 (I a) 及び一般式 (I b) で表されるペリレン誘導体において、Z が  $-(CH_2)_n-NH_2$  ( $n$  は、0~4 の整数を表す。) で表される基であるペリレン誘導体の場合、酸性物質が好ましい。前記酸性物質としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸類、酢酸、トリ

フルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸類など、前記ペリレン誘導体と可溶性の塩を形成し得るものが好適に挙げられる。また、本発明においては、予め前記ペリレン誘導体をこれらの酸性物質との塩として調製しておいてもよい。

【0041】前記浸漬の後、前記半導体の基材を取り出し、任意の溶媒により洗浄後、乾燥すると、前記半導体の基材表面に前記ペリレン誘導体の少なくとも 1 種による吸着膜が反応し固定されてなる光半導体電極が得られる。

【0042】前記一般式 (I a) 及び一般式 (I b) のいずれかで表されるペリレン誘導体の少なくとも 1 種を溶解する溶媒としては、例えば、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、又はこれらの混合溶媒など各種有機溶媒が挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、アルコール系溶媒が好ましい。

【0043】前記半導体の基材表面への前記ペリレン誘導体の少なくとも 1 種の吸着反応は、室温で行ってもよいが、必要に応じて溶媒の沸点以下の温度に加熱してもよい。

【0044】以上のようにして得られた本発明の光半導体電極は、以下の本発明の光電変換装置及び光電変換方法に好適に使用することができる。

【0045】(光電変換装置) 本発明の光電変換装置は、電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなる。前記光電変換装置は、前記一対の電極と前記接続手段との外、目的に応じて適宜選択した機器等を備えていてもよい。

【0046】一対の電極—

前記一対の電極における、一方は前記本発明の光半導体電極であり、他方は対向電極である。前記対向電極としては、電気化学的に安定なものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜公知のものから選択でき、例えば、白金、金、黒鉛等の板状電極、あるいはITOガラス、ネサガラス等の透明電極などから目的に応じて適宜選択することができる。

【0047】一接続手段—

前記接続手段としては、前記一対の電極を通電可能に接続し得る機能を有する限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、例えば、それ自体公知のリード線、各種金属、炭素、金属酸化物等の導電性材料からなる線材、板材、印刷膜、又は蒸着膜などが挙げられる。該接続手段は、前記一対の電極に通電可能に接続される。以上の本発明の光電変換装置は、以下の本発明の光電変換方法に好適に用いることができる。

【0048】(光電変換方法) 本発明の光電変換方法

は、互いに通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる。前記一対の電極における、光を照射される方は前記本発明の光半導体電極であり、他方は前記対向電極である。該一対の電極を通電可能に接続するには前記接続手段を用いることができる。このため、前記互いに通電可能に接続された一対の電極としては、前記本発明の光電変換装置を用いることができる。

#### 【0049】—電解質溶液—

前記電解質溶液としては、特に制限はなく適宜選択することができるが、例えば、塩化カリウム、塩化リチウム、炭酸カリウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の塩類、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ類、硫酸、塩酸等の酸類、または、これらの混合物などの水溶液、あるいはアルコール、プロピレンカーボネートなどの非水溶媒溶液、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、本発明においては、光電流特性の安定化を図る目的で、更にヨウ化カリウム、p-ベンゾキノン等の可逆的に酸化還元反応を生ずる化合物を前記電解質溶液に添加してもよい。

【0050】（光電変換反応）本発明の光電変換装置及び光電変換方法においては、以下のようにして光電変換反応を生じさせることができる。即ち、まず上述の一対の電極、即ち前記光半導体電極と前記対向電極とを前記電解質溶液中に浸漬する。次に、該光半導体電極に、300～650nmの波長域の単色光、該波長域におけるいずれかの帯域を包含する白色光又は多色光等を照射する。すると、該光半導体電極において光エネルギーが電気エネルギーに変換される。このとき、300～400nm未満の波長域の紫外光のみならず、400～650nmの波長域の可視光の光エネルギーまでも極めて効率よく電気エネルギーに変換される。

【0051】本発明においては、前記光半導体電極を用いることにより、酸化チタン等の金属酸化物単独では利用できない可視光までもが有効に利用でき、その結果、太陽光等の光の総合的な利用が可能となり、高い効率で太陽光等の光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。しかも、用いる前記光半導体電極においては、化学的に極めて安定な前記ペリレン誘導体の少なくとも1種による吸着膜が前記半導体の基材表面に強固に固着されており、該吸着膜は、容易に該光半導体電極から脱離しないので、該光半導体電極の特性は長期間安定して維持でき、常に効率よく光電変換反応を行うことができる。

#### 【0052】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0053】（実施例1）

##### —光半導体電極の作製—

オルトチタン酸テトライソプロピル25mlを、脱イオン水150mlと濃硝酸1.54g（比重：1.38）との混合溶液中に、激しく攪拌しながら徐々に加えた。さらに攪拌を続けながら80℃に昇温し、同温度で8時間攪拌を続け、乳白色の安定な酸化チタンコロイド溶液を得た。以上の操作は乾燥窒素気流下で行った。このコロイド溶液を30mmHgの減圧下30℃で粘性の液体が40ml残るまで濃縮した。こうして得た粘性の液体を、酸化チタンコロイド溶液とした。

【0054】前記酸化チタンコロイド溶液を、電極としてのITO／ガラス基材上にスピンコート法でコーティングし、500℃で1時間焼成した。この操作を3回繰り返して、厚みが約1.0μmの酸化チタン被覆層を該ITO／ガラス基材上に形成した。得られた酸化チタン被覆層の結晶構造をX線回折法により確認したところアナターズ型とルチル型との混合物であることが確認された。

【0055】前記酸化チタン被覆層が形成されたITO／ガラス基材を、前記一般式（Ia-1）及び一般式（Ib-1）で表されるペリレン誘導体の混合物100mg及び水酸化カリウム0.5gをエタノール50mlに溶解した溶液に70～80℃で1時間浸漬した後、メタノール、水、アセトン、次いでメタノールで順次洗浄し、自然乾燥させた。その後、酸化チタン被覆層が形成されていないITO／ガラス基材にリード線を接続し、両者の接続部をエポキシ樹脂で固着し、図1に示すような光半導体電極を作製した。

【0056】作製した光半導体電極の紫外可視吸収スペクトルを調べたところ、図2に示すように、前記一般式（Ia-1）及び一般式（Ib-1）で表されるペリレン誘導体の混合物による紫外可視吸収スペクトルと同様のスペクトルデータが得られ、前記酸化チタン被覆層上に前記一般式（Ia-1）及び一般式（Ib-1）で表されるペリレン誘導体の混合物による吸着膜が固定されていることが確認された。

【0057】図1に示す光半導体電極1は、ガラス基材2上に、ITO層3、酸化チタン被覆層4、及び、前記一般式（Ia-1）及び一般式（Ib-1）で表されるペリレン誘導体の混合物による吸着膜5をこの順に積層してなり、これらの積層面の端部及びリード線7との接続部は固着剤6としてのエポキシ樹脂で被覆され、固着されている。

##### —光電変換装置の作製—

図3に示すように、上記のように作製した光半導体電極1と、対向電極9として選択した白金電極と、参照電極10として選択した飽和カルメル電極とを透明なガラスセル13中の電解質溶液11に浸漬し、各々の電極を、接続手段としてリード線8を用いてポテンシオスタット

12に接続して、光電変換装置を作製した。前記電解質溶液11としては、0.1M硫酸ナトリウム/0.02Mヨウ化カリウム水溶液を用いた。なお、各々の電極にはリード線8が接続されており、通電可能になっている。リード線8は、ガラス管内に収容されている。また、この光電変換装置には、参照電極10として飽和カロメル電極が通電可能に装備されている。以上により光電変換装置を作製した。

#### 【0059】—光電変換反応—

以上により得られた光電変換装置において、前記光半導体電極の電位が前記参照電極に対して0Vになるように保持して白色光（500Wのキセノンランプ、照度4000lux）又は550nmの単色光（1mW/cm<sup>2</sup>）を前記光半導体電極の裏側より照射した。この時生じた光電変換反応による光電流の値をポテンシostatにより測定した。その測定結果を表2に示した。

【0060】（実施例2）実施例1において、前記一般式（Ia-1）及び一般式（Ib-1）で表されるペリレン誘導体の混合物を、前記一般式（Ia-3）及び一般式（Ib-3）で表されるペリレン誘導体の混合物に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表2に示した。

【0061】（比較例1）実施例1において、前記一般式（Ia-1）及び一般式（Ib-1）で表されるペリレン誘導体の混合物を、前記酸化チタン被覆層上に吸着させなかった外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表2に示した。

【0062】（比較例2）実施例1において、前記一般式（Ia-1）及び一般式（Ib-1）で表されるペリレン誘導体の混合物に代えて、2,4,5,7-テトラヨードフルオレセイン（エリトロシンB）を用いた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流

の測定を行った。その測定結果を表2に示した。

#### 【0063】

【表2】

	初期		白色光連続照射(1h)後	
	白色光	550nm	白色光	550nm
実施例1	13.3μA	1.8μA	12.0μA	1.6μA
実施例2	12.3μA	1.5μA	11.0μA	1.4μA
比較例1	4.2μA	0.0μA	3.9μA	0.0μA
比較例2	13.8μA	1.7μA	4.7μA	0.1μA

#### 【0064】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができる。また、本発明によると、太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、低コストで実施し得る光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1における光半導体電極の断面概略説明図である。

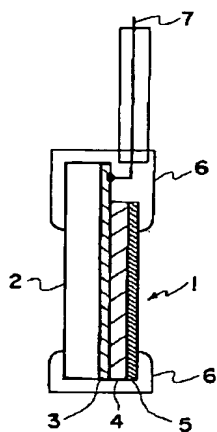
【図2】図2は、実施例1における光半導体電極の紫外可視吸収スペクトルのデータである。

【図3】図3は、実施例1における光電変換装置の概略説明図である。

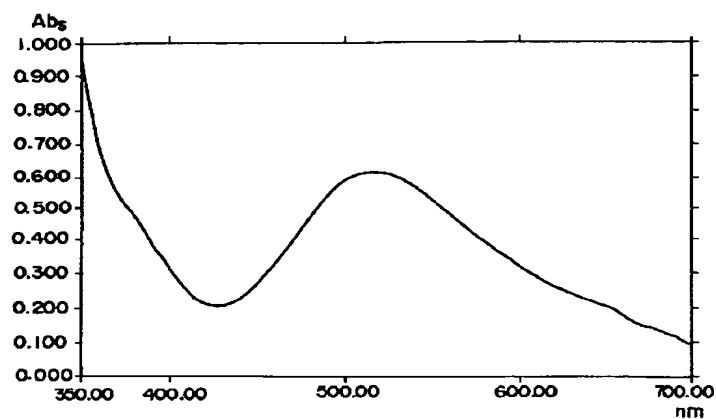
#### 【符号の説明】

- 1 光半導体電極
- 2 ガラス基材
- 3 ITO層
- 4 酸化チタン被覆層
- 5 吸着膜
- 6 固着剤
- 7 リード線
- 9 対向電極
- 10 参照電極
- 11 電解質溶液
- 12 ポテンシostat
- 13 ガラスセル

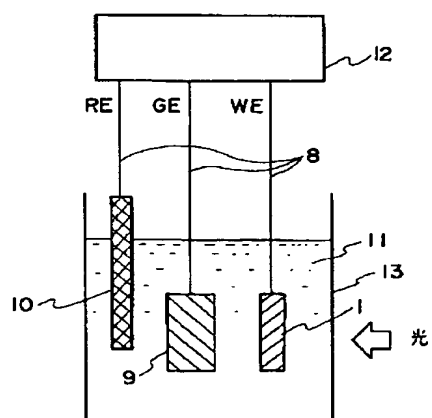
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 廣瀬 英一  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14  
5H032 AA06 AS16 EE02 EE20